

気相法による酢酸繊維素の製造研究 (第8報)

三 酢 酸 繊 維 素 の 分 別

木 戸 猪 一 郎^{*}・鈴 木 公 宏^{**}・隅 谷 圭 三

Studies on the Vapour Phase Acetylation of Cellulose (VIII)

Fractionation of the Cellulose Triacetate

Ichiro KIDO, Kimihiro SUZUKI, Keizo SUMITANI

The cellulose triacetate, which was made by the vapour phase method by ZnCl_2 catalyser, was fractionated using CH_2Cl_2 - CH_3OH as extracting solvent in a form of film, flake, or fiber. The fractionation of the fiber form was the best, but in every case, owing to heterogeneous contact of the triacetate solid and the extracting liquid, the results were unsatisfactory.

Secondly, the fractionation of Spencer method was carried out using phenol-methanol-water (60 : 16 : 24) as solvent, methanol-water (16 : 24) as precipitant. Its results were almost satisfactory compared with the solution extraction method reported elsewhere.

緒

言

気相法でつくられた三酢酸繊維素（トリアセテート）は溶解法でつくられたものに比べて不均一であるように考えられ易いので、その重合度分配を調べるために種々の分別方法を検討した。従来は分別方法として分別沈澱法が最良とされ、トリアセテートについてもメチレンクロライド、クロロホルム、ジオキサン等の溶液の分別沈澱が行われているが、⁽¹⁾塩素系の溶剤は比重が1.3以上で、比重1.3のトリアセテートを分別するのに困難であるし、ジオキサンはトリアセテートの良好な溶剤ではないため用い難い。著者は各種形態のトリアセテートの逐次分別溶解法及びスペンサー法を実験し、結局別報の如きフェノールによる溶液抽出法を考案するに到ったが、本報においては気相法試料に対するこれらの方法の結果を比較した。なお本研究には著者の一人隅谷圭三が昭和33年度卒業研究として協力した。

実 験 方 法 及 び 結 果

(1) 重 合 度 の 測 定

分別実験において重合度の測定は最も基本的な操作である。トリアセテートの溶剤としてメチレンクロライド・エタノール（9 : 1 容）を用い、ある濃度Cにおいて比粘度 η_{sp} を求めるときは次式により極限粘度 $[\eta]$ 及び重合度Pが求められる。

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp}/C}{1 + K_{\eta}\eta_{sp}} = K_m \cdot P$$

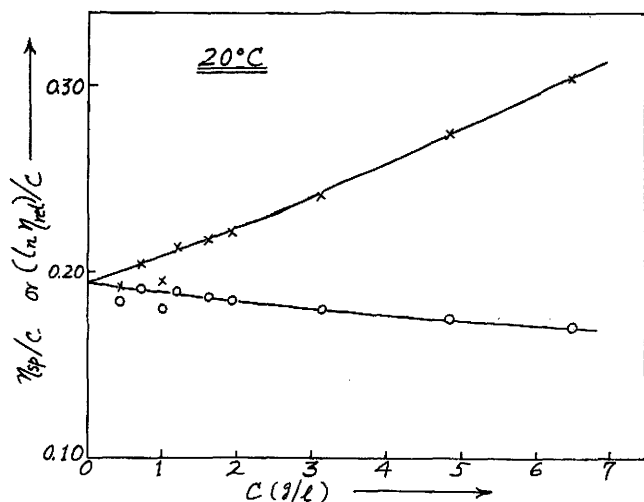
* 福井大学助教授

** 同 教務員

まずC g/lを種々かえて20°Cにおいてオストワルド粘度計により相対粘度 η_{rel} 及び比粘度 η_{sp} を求めると第1表及び第1図の如くになり、 η_{sp}/C 及び $(\ln \eta_{rel})/C$ のグラフ外挿によって $[\eta]$ を求めると $[\eta]=0.1940$ となった。 K_η はこの $[\eta]$ を用いて計算した。

第1表 極 限 粘 度 の 測 定

No.	C g/l	η_{sp}/C	$(\ln \eta_{rel})/C$	K_η
1	0.44	0.1916	0.1836	—
2	0.72	0.2035	0.1903	0.333
3	1.02	0.1942	0.1795	—
4	1.22	0.2134	0.1891	0.385
5	1.63	0.2169	0.1859	0.334
9	1.94	0.2209	0.1839	0.324
7	3.13	0.2405	0.1795	0.319
8	4.84	0.2745	0.1738	0.315
9	6.49	0.3107	0.1700	0.298

第1図 $[\eta]$ の 測 定

第1表より K_η は濃度Cによって変わるが、重合度の測定は5 g/l前後のCで行ったから $K_\eta=0.32$ を採用した。よってこの溶剤を用い20°Cで η_{sp} を求めると次式により $[\eta]$ 及びPが計算できる。

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp}/C}{1 + 0.32 \eta_{sp}} = 6.0 \times 10^{-4} P$$

次に同一溶液によって20°C及び25°Cの $[\eta]$ を求め、 $[\eta_{20^\circ}]/[\eta_{25^\circ}]$ の比を求めると平均 $f=1.05$ が得られた。これにより夏期など25°Cで $[\eta]$ を求めた場合はこの係数をかけて20°Cの $[\eta]$ に換算した。

(2) フィルム状試料の逐次分別溶解

フィルム状の分別溶解が成功した例が報告されているので試みた。ZnCl₂気相法によるトリアセテート (P=385) のメチレンクロライド3%溶液を20°Cにおいてデシケーター中の水銀にうかべたガラス板上に流して厚さ約10μのフィルムを作製し、40°C, 25mm Hg, 8hrの真空乾燥後、約10^{mm}×5^{mm}の大きさに切って試料とした。分別溶解は溶剤としてメチレンクロライド、非溶剤としてメタノールを用い、始めメタノールの多いものから順次メタノール分を少なくしていく。この混合溶剤の40倍量と試料とを25°Cで30分間攪拌によりよく接触せしめ、上澄液をとり出してその中のトリアセテートの重量と重合度とを測定し、残渣は前回より更にメチレンクロライドに富んだ溶剤で処理する。メチレンクロライドの割合がある程度以上になると試料がゲル状になって液の分離が困難になるから2,500~3,000 r. p. m. の遠心分離機によって速やかに分離せしめる。分離した溶液は始めサクシオンポンプで溶剤を蒸発せしめ、得られた白色沈澱はさらに70°C, 10mm Hg, 10 hrの真空乾燥を行った。逐次分別溶解の結果は第2表の如くである。

第2表 フィルム状試料の逐次分別溶解

重合度 順序	重合度	溶 剤 組 成 $\text{CH}_2\text{Cl}_2 : \text{CH}_3\text{OH}$	収 量 g	補正収量 g	重量分率 %	累積重量分率 %	積分分配 $\times 10^2$
1	43	48 : 52	0.0607	0.0621	3.4	3.4	1.7
2	86	50 : 50	0.0379	0.0388	2.1	5.5	4.5
3	359	51 : 49	0.3701	0.3789	21.0	26.5	16.1
4	373	52 : 48	0.1151	0.1178	6.5	33.0	29.8
6	389	53 : 47	0.3855	0.3947	21.8	85.3	74.4
5	385	54 : 46	0.5391	0.5519	30.5	63.5	48.3
8	407	55 : 45	0.0827	0.0847	4.7	92.2	89.9
7	399	57 : 43	0.0383	0.0392	2.2	87.5	86.4
9	438	59 : 41	0.0539	0.0552	3.0	95.2	93.7
10	522	60 : 40	0.0421	0.0431	2.4	97.6	96.5
11	559	100 : 00	0.0421	0.0431	2.4	100.0	98.8
合 計			1.7675	1.8095	100.0		

(3) フレイク状試料の逐次分別溶解

ZnCl_2 気相法でつくったトリアセテート ($\bar{P}=261$) のメチレンクロライド・エタノール (9:1 容) の5%溶液を注射針で60°~70°Cの熱水上に滴下し、溶剤の急激な蒸発により粗鬆なフレイクを作り、1hr 水で煮沸後減圧乾燥して試料をつくった。逐次分別溶解法はフィルム状の場合と同様であるが、フィルムの場合より溶液の分離が困難であるから特に溶解装置として遠心分離機の50cc

第3表 フレイク状の逐次分別溶解

重合度 順序	重合度	溶 剤 組 成 $\text{CH}_2\text{Cl}_2 : \text{CH}_3\text{OH}$	収 量 g	補正収量 g	重量分率 %	累積重量分率 %	積分分配 $\times 10^2$
1	49	45 : 55	0.1634	0.1726	6.9	6.9	3.4
2	68	46 : 54	0.0461	0.0483	1.8	8.7	7.8
3	96	47 : 53	0.0208	0.0220	0.9	9.6	9.2
4	99	48 : 52	0.0358	0.0378	1.5	11.1	10.4
5	119	49 : 51	0.0754	0.0791	3.1	14.2	12.7
6	186	50 : 50	0.2430	0.2567	10.2	24.4	19.3
8	256	51 : 49	0.5336	0.5637	22.4	48.5	37.3
15	339	52 : 48	0.6541	0.6909	27.4	90.4	76.7
14	336	53 : 47	0.1358	0.1434	5.7	63.0	60.2
10	319	54 : 46	0.0428	0.0444	1.8	53.4	52.5
13	332	55 : 45	0.0319	0.0337	1.3	57.3	56.7
12	329	56 : 44	0.0355	0.0375	1.5	56.0	55.3
9	289	57 : 43	0.0744	0.0786	3.1	51.6	50.1
7	206	58 : 42	0.0396	0.0418	1.7	26.1	25.3
11	323	59 : 41	0.0260	0.0275	1.1	54.5	54.0
18	346	60 : 40	0.0387	0.0409	1.6	95.4	94.6
17	342	61 : 39	0.0374	0.0395	1.6	93.8	93.0
19	349	62 : 38	0.0406	0.0429	1.7	97.1	96.3
16	340	63 : 37	0.0415	0.0438	1.8	92.2	91.3
20	352	100 : 0	0.0699	0.0738	2.9	100.0	98.6
合 計			2.3863	2.5190	100.0		

容量の沈澱管を用い、これに試料を4等分して入れ、溶剤も4等分して加え、25°Cで溶解し、それから20°C、65% R.H.の恒温恒湿室で遠心分離した。その結果は第3表の如くであって、分別順序の逆転が甚だしい。

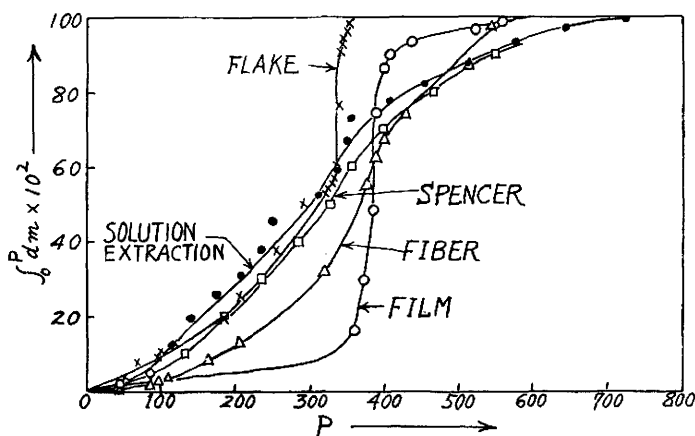
(4) 繊維状試料の逐次分別溶解

ZnCl₂ 気相法でつくった繊維状トリアセテート (P=363) を CH₂Cl₂-CH₃OH により同様にし、て逐次分別溶解を行った結果は第4表の如くであって分別順序の逆転が少ない。

第4表 繊維状試料の逐次分別溶解

重 合 度 順 序	重 合 度	溶 剤 組 成 CH ₂ Cl ₂ : CH ₃ OH	収 量 g	補正収量 g	重量分率 %	累積重量分率 %	積分分配 X 10 ²
1	43	50 : 50	0.0210	0.0222	0.9	0.9	0.5
2	87	56 : 44	0.0264	0.0279	1.1	2.0	1.5
3	98	58 : 42	0.0199	0.0210	0.9	2.9	2.5
4	109	60 : 40	0.0359	0.0379	1.5	4.4	3.7
5	165	62 : 38	0.1711	0.1805	7.4	11.8	8.1
6	204	64 : 36	0.0491	0.0518	2.1	13.9	12.9
7	319	66 : 34	0.8409	0.8870	36.3	50.2	32.1
8	377	68 : 32	0.2291	0.2417	9.9	60.1	55.2
9	389	70 : 30	0.1149	0.1212	4.9	65.0	62.6
11	429	72 : 28	0.2102	0.2217	9.1	78.5	74.0
10	400	74 : 26	0.1020	0.1076	4.4	69.4	67.2
12	513	76 : 24	0.3871	0.4073	16.7	95.2	86.9
13	542	100 : 0	0.1105	0.1166	4.8	100.0	97.6
合 計			2.3181	2.4444	100.0		

以上の結果を第2図によって比較すると、繊維状の場合が最も円滑に分別され、フレイク状の場合は低分子域の分別が繊維状に似ているが、途中でゲル化すると急に分別が悪くなり積分曲線が立つようになる。フィルム状の場合は低分子域での溶出が少なく、全体がゲル化すると急に積分曲線が立つようになり最後に高分子域で稍分別が行われるようになる。その理由として、繊維状の場合は表面積が大



第2図 種々なる分別方法の積分曲線

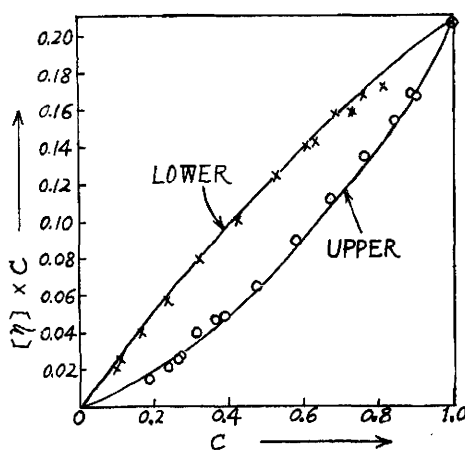
きく、その生成の条件から考えて表面及び非結晶の部分に低分子部分があって、これが始めの溶解力の小さい溶剤とよく接触して逐次溶出し、結晶部分が露出するに従って高分子部分が順序よく溶出するものと考えられる。フレイク状も表面積が大きいためか低分子部分の曲線が繊維状に似ているが、ゲル化する溶剤の組成以上では中分子以上がまざりあって溶出するため、順序の逆転が起り曲線も立ったままになっている。フィルム状では表面積が小さいため低分子部分が低くでるが、一旦ゲル化すると残っていた低分子部分が中分子部分と一しょに溶出し、高分子部分が残るものと考え

えられる。

(5) スペンサー法による分別⁽⁴⁾

メチレンクロライドは比重が1.336で比重1.3のトリアセテートの分別には不適當であるから、溶剤としてフェノール水溶液を用いることにした。フェノール水溶液は68°C以下でフェノールと水との割合のある範囲内で2相分離するが、メタノールを加えると常温でも2相分離しなくなる。それで例えばフェノール：メタノール：水 = 60：16：24の組成の溶剤を用いてトリアセテートを溶解し、メタノール：水 = 16：24を沈澱剤として常温で分別することができる。別報の如くこの方法は溶液抽出法として成功したが、その予備実験としてこの溶剤によるスペンサー法を試みた。スペンサー法は逐次分別法ではなくて同時分別法とも称すべきもので、その方法はトリアセテートの等しい濃度の溶液を十数個作っておいて、順次異なる量の沈澱剤を加えて一定温度で平衡的に夫々2相分離せしめ、上層と下層とを分離して各層に含まれているトリアセテートの重量分率C（2相合計1.00）と極限粘度 $[\eta]$ とを測定し、 $[\eta] \times C$ をCに対してプロットし、その曲線を図上微分して $\frac{dC \times [\eta]}{dC} = [\eta]_0$ を求め、 $[\eta]_0$ から重合度Pを求め、Pに対して(1-C)又はCをプロットすると積分分配曲線が求まる。

実験方法としては分液漏斗を用い、気相法試料(P=344)1.5g宛に対して60%フェノール50cc宛を加えてトリアセテートの溶液14個をつくり、各に40%メタノール水の順次異なる量を加えて沈澱を生ぜしめ、約50°Cに加熱して一旦再溶解してから40°Cの恒温槽で一晩自然放冷せしめる。かくして上下2層に分れたならばこれを恒温槽中で分離し、各層を熱湯中に流入してトリアセテートを沈澱析出せしめ、更に熱湯で洗滌してフェノールをよく除き、乾燥秤量後 $[\eta]$ を測定した。その結果は第5表及び第3図の如くである。



第3図 スペンサー法による分別結果

第5表 スペンサー法による分別

No.	沈澱剤 cc	下層中の トリアセ テート g	上層中の トリアセ テート g	合 計 トリアセ テート g	下 層			上 層		
					C	$[\eta]$	$C \times [\eta]$	(1-C)	$[\eta]$	$(1-C) \times [\eta]$
1	15.7	0.1626	1.3194	1.4820	0.11	0.2256	0.0248	0.89	0.1884	0.1680
2	16.0	0.1404	1.2799	1.4203	0.01	0.2136	0.0211	0.90	0.1836	0.1660
3	16.3	0.2404	1.2162	1.4566	0.17	0.2400	0.0396	0.85	0.1812	0.1530
4	16.7	0.3387	1.0906	1.4293	0.24	0.2382	0.0565	0.76	0.1734	0.1340
5	16.8	0.6149	0.8362	1.4511	0.42	0.2364	0.1004	0.58	0.1554	0.0892
6	17.0	0.4789	0.9908	1.4697	0.33	0.2424	0.0788	0.68	0.1644	0.1110
7	17.3	0.7809	0.6973	1.4782	0.53	0.2334	0.1240	0.47	0.1362	0.0642
8	17.7	0.9202	0.5297	1.4499	0.63	0.2242	0.1420	0.37	0.1272	0.0466
9	18.0	0.8990	0.5762	1.4752	0.61	0.2292	0.1400	0.39	0.1242	0.0484
10	18.3	0.9452	0.4282	1.3734	0.69	0.2280	0.1570	0.31	0.1242	0.0387
11	18.7	1.0682	0.3966	1.4648	0.73	0.2160	0.1580	0.27	0.0966	0.0261
12	19.0	1.0903	0.3945	1.4848	0.74	0.2148	0.1580	0.27	0.0954	0.0253
13	20.0	1.1153	0.3399	1.4552	0.76	0.2196	0.1670	0.24	0.0864	0.0208
14	21.0	1.1887	0.2745	1.4632	0.81	0.2118	0.1720	0.19	0.0792	0.0149

又第3図を図上微分すると第6表の如くなる。このうち上層から得た曲線が第2図に描かれているが、別報逐次溶液分別抽出法の結果とよく一致し、スペンサー法が比較的正しいことを示している。しかしスペンサー法の欠点は不確かな図上微分をしなければならない点である。

第6表 第3図の図上微分結果

下 層			上 層		
C	$dc \times [\eta] / dc = [\eta]_s$	P	C	$dc \times [\eta] / dc = [\eta]_s$	P
0.1	0.294	490	0.1	0.079	132
0.2	0.260	434	0.2	0.111	185
0.3	0.240	400	0.3	0.140	233
0.4	0.221	367	0.4	0.170	283
0.5	0.200	333	0.5	0.195	325
0.6	0.180	300	0.6	0.213	355
0.7	0.160	267	0.7	0.240	400
0.8	0.130	217	0.8	0.280	467
0.9	0.100	167	0.9	0.330	550

総 括

ZnCl₂ 気相法でつくった繊維状トリアセテートをまずフィルム状、フレイク状、繊維状でメチレンクロライド-メタノール系により逐次分別溶解したところ、繊維状で分別した結果が最も良好であったが、何れも異相系の反応であるため溶解平衡に達し難く、又メチレンクロライドの割合が増してトリアセテ-

トが膨潤ゲル化した場合、溶液の分離が困難となり、且分別も悪くなった。

次にトリアセテートの溶剤としてフェノール：メタノール：水=60：16：24を用い、そのトリアセテート溶液に沈澱剤としてメタノール：水=16：24を加えて平衡的に2相分離せしめ、スペンサー法により積分分配曲線を求めたところ、特に上層液の分析からの結果が良好で、逐次溶液分別抽出法の結果とよく一致した。

終りにメチレンクロライドを寄贈された三井化学、門脇晴二氏に感謝する。

文 献

- (1) 藤村, 今沢: 山梨大学工学部研究報告, No. 4, 81 (昭28)
祖父江, 松崎, 山村: 繊維誌, 12, 100 (昭31)
竹中, 池田: 高分子学会第6回年次大会要旨, 38 (昭32)
- (2) 木戸, 鈴木: 繊維学会昭34年春期研究発表会要旨, 92
- (3) 松 本: 高分子実験学講座, 6, 33
O. Fuchs: Makromol. Chem., 5, 245 (1951)
ibid., 7, 259 (1951)
- (4) 松 本: 高分子実験学講座, 6, 21
R. S. Spencer: J. Polymer Sci. 4, 606 (1948)

(受理年月日 昭和34年7月15日)